

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-9497

⑤ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	②④公告 昭和59年(1984)3月2日
C 03 C 1/02		6674-4G	発明の数 1
C 01 B 33/152		7310-4G	
C 03 B 20/00		7344-4G	
37/00		6602-4G	
/// G 02 B 5/14		L-7370-2H	(全4頁)

⑭ 光学ガラスの製造方法

①特 願 昭55-55485  
 ②出 願 昭55(1980)4月28日  
 ③公 開 昭56-155028  
 ④昭56(1981)12月1日  
 ⑦発 明 者 松山 巖  
 国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑦発 明 者 須佐 憲三  
 国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑦発 明 者 佐藤 信  
 国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑦発 明 者 菅沼 庸雄  
 国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑦出 願 人 株式会社日立製作所  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番  
 1号  
 ⑦復代理人 弁理士 中村 純之助

⑮ 特許請求の範囲

1 pHを9.5~11.5の範囲に調整したアンモニア水を用いて $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を加水分解して得られた多孔体のシリカゲルを高温に加熱してガラス化させる工程を含んでなることを特徴とする光学ガラスの製造方法。  
 2 該pHの範囲が10~11である特許請求の範囲第1項記載の光学ガラスの製造方法。  
 3 該 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ は添加物としてGe, P, B, Al, Sb, Ti, Zrなどの元素よりなる群中の少なくとも1種の元素の化合物を添加されてなるものにして、それにより製せられたガラスは該添加物の元素を含んでなるものである特徴請求の範囲第1項または第2項記載の光学ガラスの製

造方法。

4 該多孔体のシリカゲルを高温に加熱してガラス化させる工程は、シリカゲルを酸素または酸素を含む雰囲気中で加熱処理の後、真空またはHe雰囲気中で加熱処理するものである特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の光学ガラスの製造方法。

5 該多孔体のシリカゲルを高温に加熱してガラス化する工程は、シリカゲルを酸素または酸素を含む雰囲気中で加熱処理の後、塩素または塩素を含む雰囲気中で加熱処理し、さらにその後に酸素または酸素を含む雰囲気中またはHe雰囲気中で加熱処理するものである特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の光学ガラスの製造方法。

⑯ 発明の詳細な説明

本発明は、シリカゲルから高シリカ系の、特に光学ガラスを製造する方法に関するものである。

従来、光学ガラス用の高シリカ系の塊状ガラスの製造方法としては、

(i) 珪砂を原料として種々の添加物を加え、坩堝内で一度高温にして熔融する、いわゆる熔融法；  
 (ii) 酸素素炎やプラズマ炎の中に珪砂粉末を入れ、ベルヌーイ法による単結晶育成のようにガラス塊を作る方法；

(iii)  $\text{SiCl}_4$ や $\text{SiH}_4$ を火炎中に通し、一種のCVD(Chemical Vapor Deposition)反応でガラス膜をターゲット上に堆積させ、この堆積物を適当な雰囲気中で焼結することによってガラス塊を得る方法；

(iv) ある特定の組成のソーダガラスを700~900℃の温度範囲で分相処理し、得られたガラスブロックを酸処理して多孔質の高シリカガラスを焼結してガラス塊とする方法；

などが知られている。

これらの製造方法中、(i)の方法は坩堝を使用するため、不純物混入の機会が多く、かつ高温プロセスであるため添加物を加えることが難しい。

(ii)の方法は、同じく高温プロセスであるため、添加物を加えることが難しく、原料となる粉末の純度を上げることが難かしい。(iii)の方法は純度については問題はないが、CVD反応であるため、原料としてはガス化できるもの、という制約があり、原料の選択範囲が狭い、(iv)の方法は分相できるガラス組成が限られている、など、それぞれ欠点を有するものであった。

これらの欠点を補う製法として、Siのアルコキシドを加水分解し、得られる活性なシリカゲルを融点よりかなり低い温度で焼結する、いわゆる非溶融のガラスの製造方法が知られている。この方法は、デイスリツヒによつてNaを含有したいわゆる多成分ガラスの報告がなされていて(特公昭48-6604号参照)、非溶融ガラスの特性が従来の溶融ガラスと同等の特性をもつことが確認されている。非溶融法の出発原料であるアルコキシドは、大方の金属元素に対して存在するので、原料の選択範囲が広く、再結晶法や蒸溜法等によつて原料の純化が容易である等の製法上の利点を有している。また、この方法で得られたゲルをガラス化するに要する加熱温度は、従来法におけるよりも100℃以上低くできるなどの長所をも有するものである。

上記のシリカゲルによる非溶融ガラスの製造方法は、このような利点を有しているにもかかわらず、これまでに非溶融ガラスで実用化された製法は少ない。その理由は、得られたシリカゲルが往々にして加熱工程で亀裂を生じた破損して破損するため、目的とするガラス塊が得られ難い故である。

本発明は、シリカゲルによる方法におけるこの欠点を改善するためになされたもので、加熱処理で破損を生じない、いわゆる易焼結なシリカゲルを生成せしめて、これを用いて目的とする光学用に適するガラス塊を高い歩留りで製造する方法を提供せんとするものである。

本発明における光学用ガラスの製造方法の特徴とするところは、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を加水分解して得られた多孔体のシリカゲルを高温に加熱してガラス化させる工程において、pHを9.5~11.5の範囲、好ましくは10~11の範囲に調整したアンモニア水により加水分解を行うことにある。このようにして得られたシリカゲルは酸化性ガス

雰囲気中、塩素含有雰囲気中、および真空またはHe雰囲気中で加熱処理することによりガラス化することができるものである。上記の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ に添加物としてGe, P, B, Al, Sb, Ti, Zrなどの元素よりなる群中より選択された少なくとも1種の元素の化合物を添加することにより得られたガラスにそれらの元素を添加することができるものである。

上記の本発明は、本発明者等がシリカゲルによる方法におけるシリカゲルが加熱過程で破損を起こす原因について詳細な検討を行い多数の実験を重ねた結果、破損は主として加熱過程で放出される水に関係したことであることを突きとめ、この水を容易に放出できるような易焼結ゲルの作成条件を見出したことによるものである。すなわち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を加水分解するのに用いるアンモニア水のpHを9.5~11.5、好ましくは10~11の範囲に調整することによつて、得られるシリカゲルを易焼結ゲルとすることができることを見出したことによるものである。この際、シリカゲル主原料は $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の場合は常に上記の条件は有効であるが、他のSiのアルコキシドの場合は必ずしも効果をもつものではないものである。また、添加物を添加する際には、アルコキシドの形で添加し、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と同時に加水分解処理以降の処理工程を行うことにより容易に達成できることを確認したのである。

Siのアルコキシドの加水分解により生成されるゲル状態のシリカ(添加物を添加されたものを含む)は含水した $\text{SiO}_2$ からなり立ち、極めて小さな細孔(数Åから数μmのもの)が多数に存在する多孔体である。これを加熱すると、含有水分は細孔内に遊離し、細孔内を拡散して系外に排出される。このため、水分が充分に系外に排出されるまで細孔が開孔状態を保っている必要がある。加熱によりゲルの細孔の焼結が起こるとき、時として含有水分が排出されない前に閉孔状態が出現することがある。このような状態になった時、さらに加熱を続けると細孔内の遊離水分が増えると同時に、温度上昇のために閉孔内のガス圧が上昇し、ゲルが破裂したり、亀裂が起こったりする。易焼結ゲルは、加熱により容易には閉孔状態にならない径の大きな細孔を有するゲルのことであり、本発明において生成せしめられるゲルもこのよう

な大細孔を有するものよりなる易焼結ゲルである。

シリカゲルの細孔状態は、ゲルの生成条件に著しく依存し、この条件を種々調整することによって目的とする易焼結ゲルが得られるものにして、本発明者等によつて見出された条件は、シリカゲルの主原料として  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  を用い、加水分解に使用するアンモニア水の pH を 9.5 ~ 11.5、好ましくは 10 ~ 11 の範囲に調整することであつた。

このようにして得られた易焼結ゲルを焼結するための加熱処理は、酸化雰囲気中の加熱処理、塩素含有雰囲気中の加熱処理、および真空または He 雰囲気中の加熱処理により容易に達成できるものである。

以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

1 モルの  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  に、4 モルの  $\text{CH}_3\text{OH}$  を加え、マグネチックスターラでよく混合した。この  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  を加水分解するためにアンモニアを用いて、その pH を所定の値になるように調整した水の 4 モルを、上記の混合物に徐々に加えさらに充分混合し、得られた加水分解生成物含有ゾル液を、内径 10 mm φ、長さ 150 mm の円筒形容器に 8 割程度の容積となるように入れた。容器の上部をアルミ箔の蓋で密閉し、70℃の温度で放置してゲル化した。ゲルの生成は用いた水の pH 値に応じて 5 分から 4 時間余でなされた。なお、pH 11 以上のアンモニア水を使用した場合は、加水分解が瞬時に終了して固化が始まるので、その後の取り扱いが困難となり、实际的でなかつた。

上記の状態のゲルは、水、アルコールを多量に内部に包含した状態のものであるので、次にゲル内から水、アルコールを極めて徐々に例えば 0.5 wt % / hr の重量減少になるように除去した。その除去方法は、例えば密閉した上部のアルミ箔の蓋に直径 1 mm のピンホールを数個乃至十数個穿設し、70℃の温度に保持することによつて可能であつた。このようにして脱水、脱アルコールすることによつてゲルは次第に収縮し、初期重量の約 18 ~ 20 % になつたところで乾燥工程を終了した。この乾燥に要した時間は 7 日間であつた。これを乾燥ゲルと称する。この乾燥ゲルの密度および気孔状態は使用したアンモニア水の pH 値に

より異なるものであつた。その様子を示したのが第 1 図および第 2 図のグラフである。第 1 図は乾燥ゲルの高密度と使用したアンモニア水の pH との関係を示したもので、第 2 図は乾燥ゲルに存在する細孔のうち、半径 100 Å 以上の全細孔容積と使用したアンモニア水の pH 値との関係を示したものである。これらの 2 つの図から、加水分解に使用するアンモニア水の pH 値によつて得られる乾燥ゲルの多孔状態が著しく左右されることがわかる。

このようにして製した乾燥ゲルを容器から取り出し、電気炉に入れ酸素雰囲気中で 700℃まで、ゆるやかに約 100℃ / hr の昇温速度で昇温加熱し、その後同じ昇温速度で He 雰囲気中で 1200℃まで加熱して無孔化処理を行つた。

以上の加熱処理の後、電気炉の通電を中止し、He を流しながら炉冷した。

このような加熱工程により得られた焼結シリカガラスにおいて、第 1 図、第 2 図に示したゲルの内、加水分解に用いたアンモニア水の pH 値が 9.2 以下であつたものは、上記の加熱処理における温度が 1150℃に達する以前に亀裂を生じた。一方、pH 値が 9.5 以上 11.5 以下の範囲であつたものは、最終的に 1200℃以上の温度で無孔化し、亀裂のない純シリカガラスが作成できた。得られたシリカガラスは市販の光学用ガラスと同様に使用できるもので、その密度、屈折率、硬度、熱膨張係数時の特性は市販の熔融シリカガラスとほとんど差がなく、それぞれ 2.20 gr / cm<sup>3</sup>、1.459、780 kg / m<sup>3</sup>、 $5.5 \times 10^{-7}$  であつた。pH 値が 10.6 以下で作成したゲルについてのもは温度 1200℃で無孔化が完了し、既述の如く他の方法で作成した純シリカガラスと同等なものとなるが、この本実施例における温度は、上記した従来方法の内の (iii) の製法、すなわち  $\text{SiCl}_4$  や  $\text{SiH}_4$  を火炎中に通し、一種の CVD 反応ガラス媒をターゲット上に堆積させ、その堆積物を焼結してガラス塊とする方法の場合の焼結温度よりも 200℃近く低い温度で焼結できるので、本方法は光学シリカガラスを作成するのに極めて有利であることがわかる。

上記において、加水分解に用いたアンモニア水の量は 1 モルの  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  に対して 4 モルであつたが、アンモニア水の量を 2 ~ 10 モルとし

た場合も同様の結果が得られた。

また、上記の加熱処理中、700℃までの加熱において酸素雰囲気中の代りに、酸素を含むN<sub>2</sub>等不活性ガス雰囲気中としたもの、最後の1200℃以上の温度にまでの加熱において、真空中の代りにHe雰囲気中としたものは、いずれも上記と同様の結果が得られた。

#### 実施例 2

加水分解に用いた水のpH値をアンモニアで9.5～11、の範囲の一定値に調整して、それぞれにつき実施例1の場合と同様に乾燥ゲルを作成した。

このような乾燥ゲルを電気炉に入れ酸素雰囲気中で700℃まで、ゆるやかに約100℃/hrの昇温速度で昇温加熱し、その後塩素を含むHe雰囲気中で700℃から1000℃の温度範囲で1～20時間処理した。その後、酸素雰囲気中で1200℃まで、ゆるやかに約50℃/hrの昇温速度で昇温加熱して無孔化焼結シリカを作成した。

得られた焼結シリカガラスは、いずれもOHの含有量が1ppm以下の無水のシリカガラスで、従来の市販の光学ガラスに劣ることのない品質のもので、充分光学用ガラスに使用できるものであり、製作工程において亀裂等が発生することのないも

のであるので、製作上極めて有利なものである。

さらに、上記における1200℃まで昇温して焼結シリカを作成する工程において、上記の酸素雰囲気中の代りに酸素含有Heガス雰囲気、およびHeガス雰囲気において同様に処理したものはいずれも同様の結果であつた。

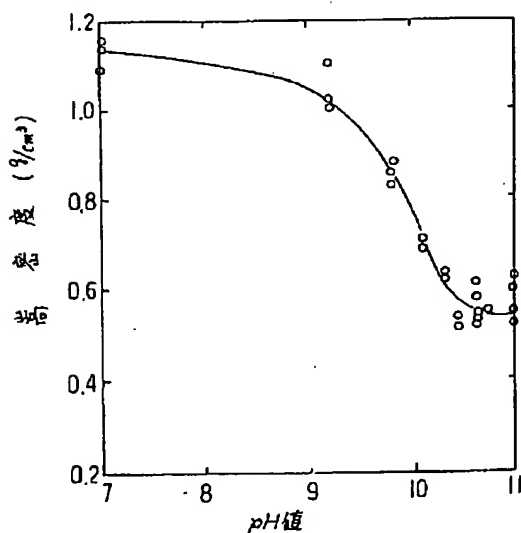
以上の実施例は純シリカガラスを作成する実施例であるが、上記におけるSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>にGe, P, Al, B, Sb, Ti, Zr等のアルコキシド(メチル)を添加することにより、それらの元素を含む光学用高シリカガラスについても同様に効果的に作成できることが確認された。

以上の説明から解るように、本発明の光学ガラスの製造方法は著しい効果を有するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図はSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の加水分解に使用したアンモニアで調整した、水のpH値と得られた乾燥シリカゲルの嵩密度との関係を示すグラフ、第2図はSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の加水分解に使用した水のpH(アンモニア調整)値と得られた乾燥シリカゲルの細孔のうち、半径100Å以上の細孔容積との関係を示すグラフである。

第1図



第2図

